



**ITS**  
Institut  
Teknologi  
Sepuluh Nopember



TUGAS AKHIR – TF141581

# SINTESIS NANOPARTIKEL $\text{TiO}_2$ RUTILE DENGAN MENGGUNAKAN PREKURSOR $\text{TiCl}_3$ (PROSES HIDROLISIS DAN MINERALISASI) DAN PREKURSOR $\text{TiCl}_4$

MABRUROTUL UYUN  
NRP 2411100027

Dosen Pembimbing I : Dr. Ing. Doty Dewi Risanti, ST.MT  
Dosen Pembimbing II : Dyah Sawitri, ST, MT

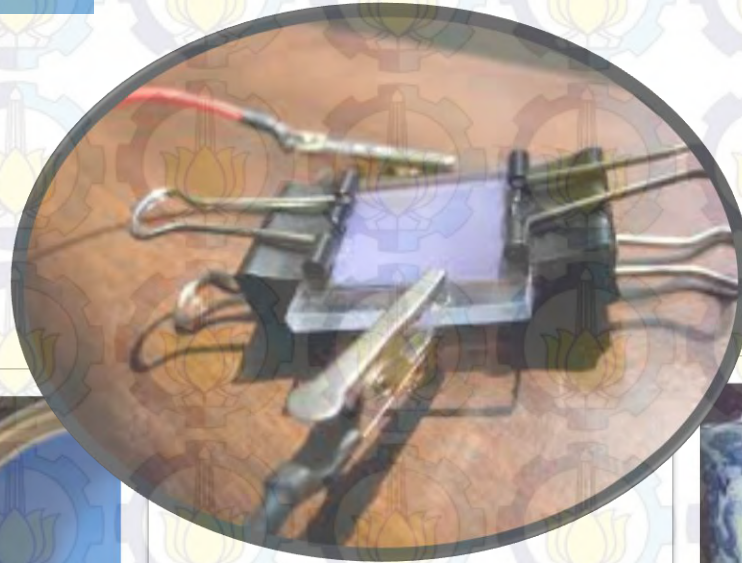
**JURUSAN TEKNIK FISIKA**  
Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya 2015



# APLIKASI $\text{TiO}_2$



Teknik Fisika ITS



**DSSC**  
(Gratzel , 2003)



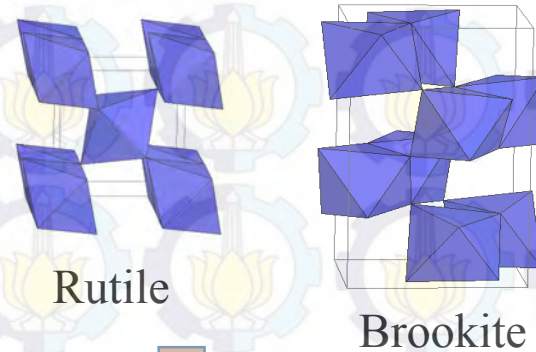
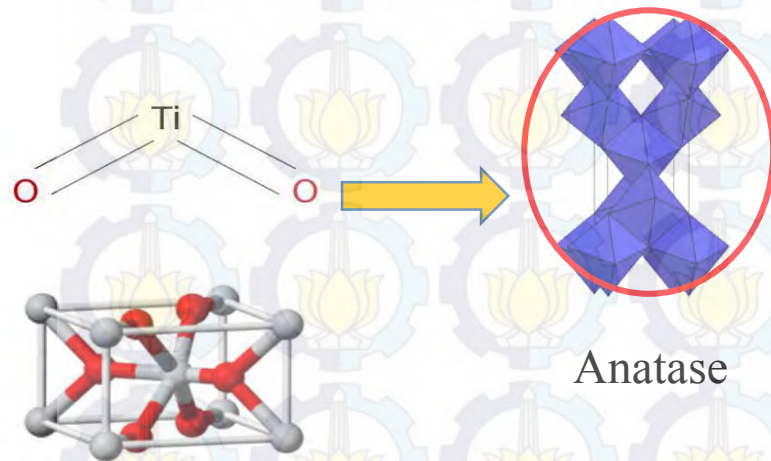
**Pigment putih untuk cat**  
(Zhizhong Wu , 2007)



**Campuran pewarna keramik**  
(Diebold , 2002)

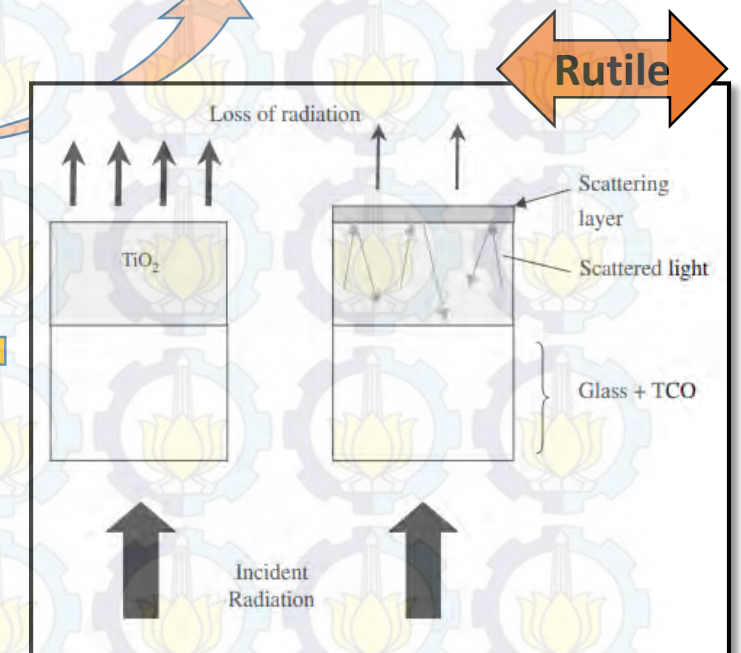
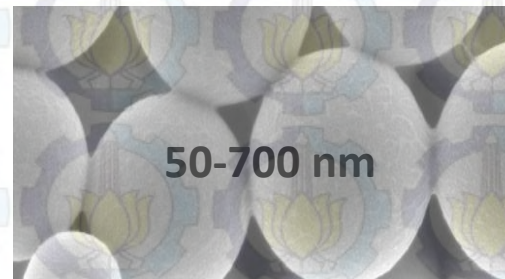


# PENDAHULUAN



Stabilitas dan  
Indeks bias  
tinggi

Penelitian Sebelumnya :  
Putri, 2014  $\rightarrow$   $\text{TiCl}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$   
( $D=130$  nm,  $T=1000^\circ\text{C}$ )  
Budiarti, 2014  $\rightarrow$   $\text{TiCl}_3 + \text{NaCl}$   
+  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $D=96,72$  nm,  
 $T=1000^\circ\text{C}$ )





# Rumusan Masalah



Teknik Fisika ITS

Bagaimana pertumbuhan partikel  $\text{TiO}_2$  *rutile* dengan prekursor  $\text{TiCl}_3$  untuk proses hidrolisis dan mineralisasi serta prekursor  $\text{TiCl}_4$  dengan variasi Temperatur dan waktu pemanasan terhadap ukuran kristal dan fraksi *rutile* yang dihasilkan.

## Tujuan

Mengetahui pengaruh proses hidrolisis Prekursor  $\text{TiCl}_3$ , mineralisasi prekursor  $\text{TiCl}_3$ , dan dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_4$  terhadap ukuran kristal dan fraksi *rutile* yang dihasilkan dari  $\text{TiO}_2$  yang telah disintesis.



# Batasan Masalah



1

Pada sintesis proses hidrolisis, sintesis dilakukan pada temperatur 200°C selama 5 jam, dengan Temperatur kalsinasi yaitu 200°C selama 0,5–5 jam

2

Pada sintesis proses mineralisasi, sintesis dengan dua kali kalsinasi, temperatur untuk kalsinasi pertama yaitu 200°C selama 5 jam, temperatur pada kalsinasi yang kedua yaitu 300°C–700°C untuk waktu 2-6 jam.

3

Pada sintesis Prekursor  $\text{TiCl}_4$ , Temperatur kalsinasi yang digunakan yaitu 800°C dengan variasi waktu 2-12 jam.

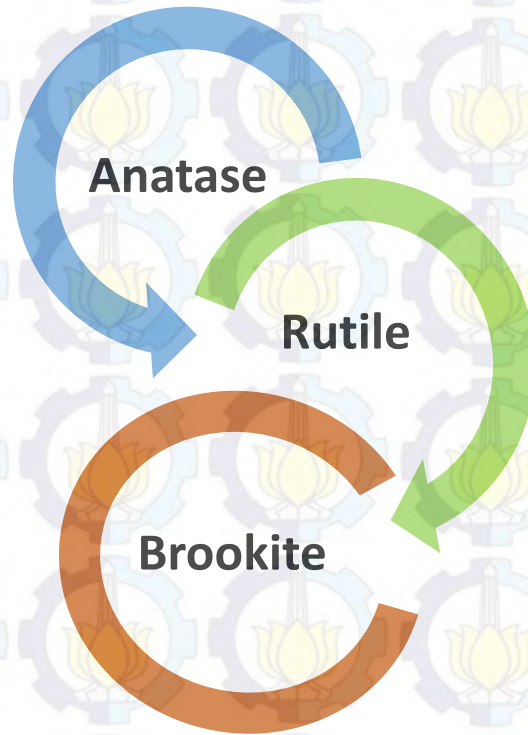


# Titanium Dioxide



Bahan semikonduktor ini tidak beracun, tersedia secara luas, dan biaya proses pembuatannya cukup rendah. (Gratzel, 2003)

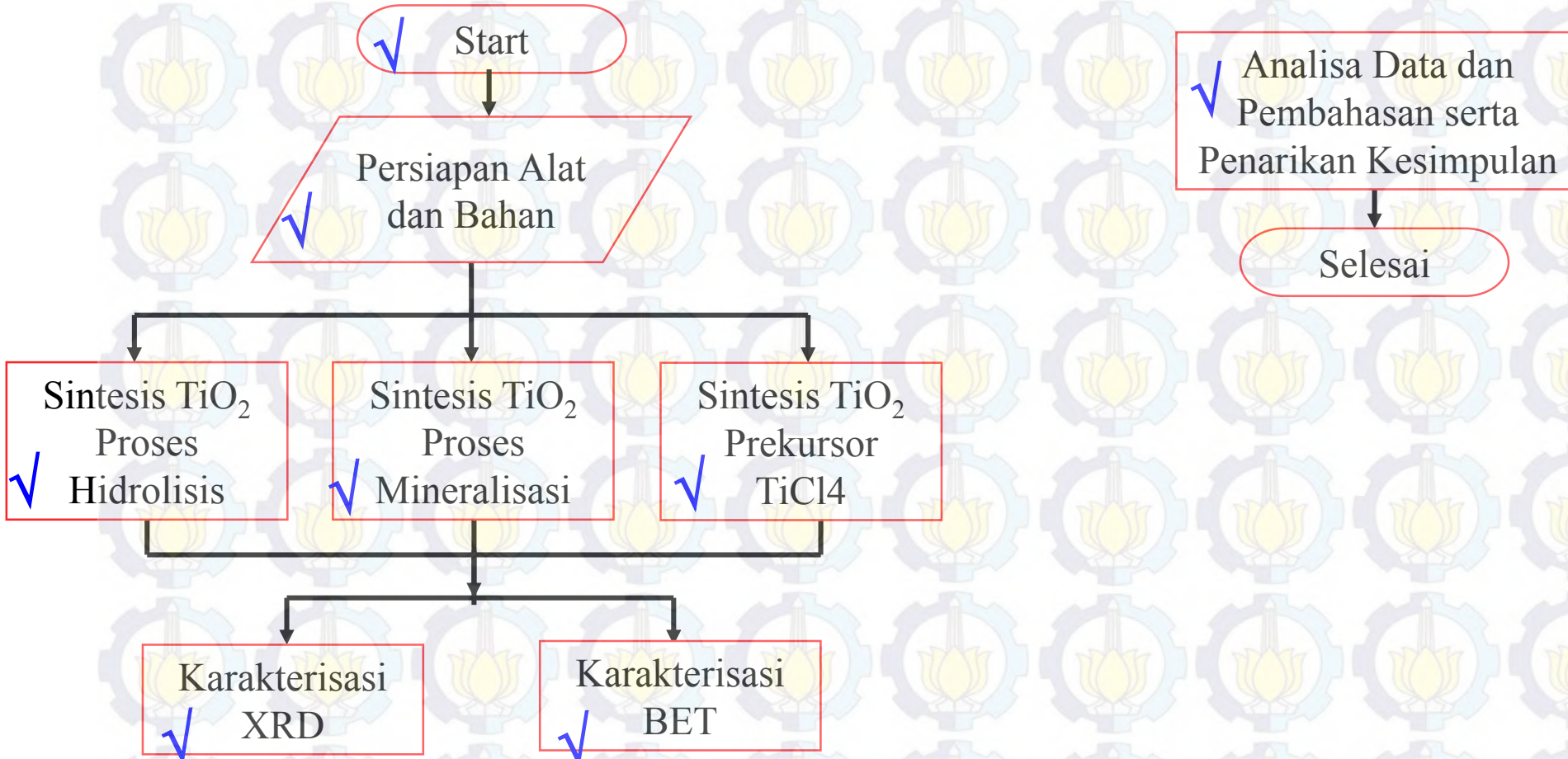
Memiliki 3 struktur kristal (Zhang, dkk., 2000)



- Struktur Orthorombic
- Fase yang paling tidak stabil
- Stabil pada ukuran partikel 11-35 nm



# Metode Penelitian



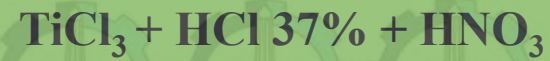


# Metode Penelitian



Prekursor  $\text{TiCl}_3$

Hidrolisis



Mineralisasi

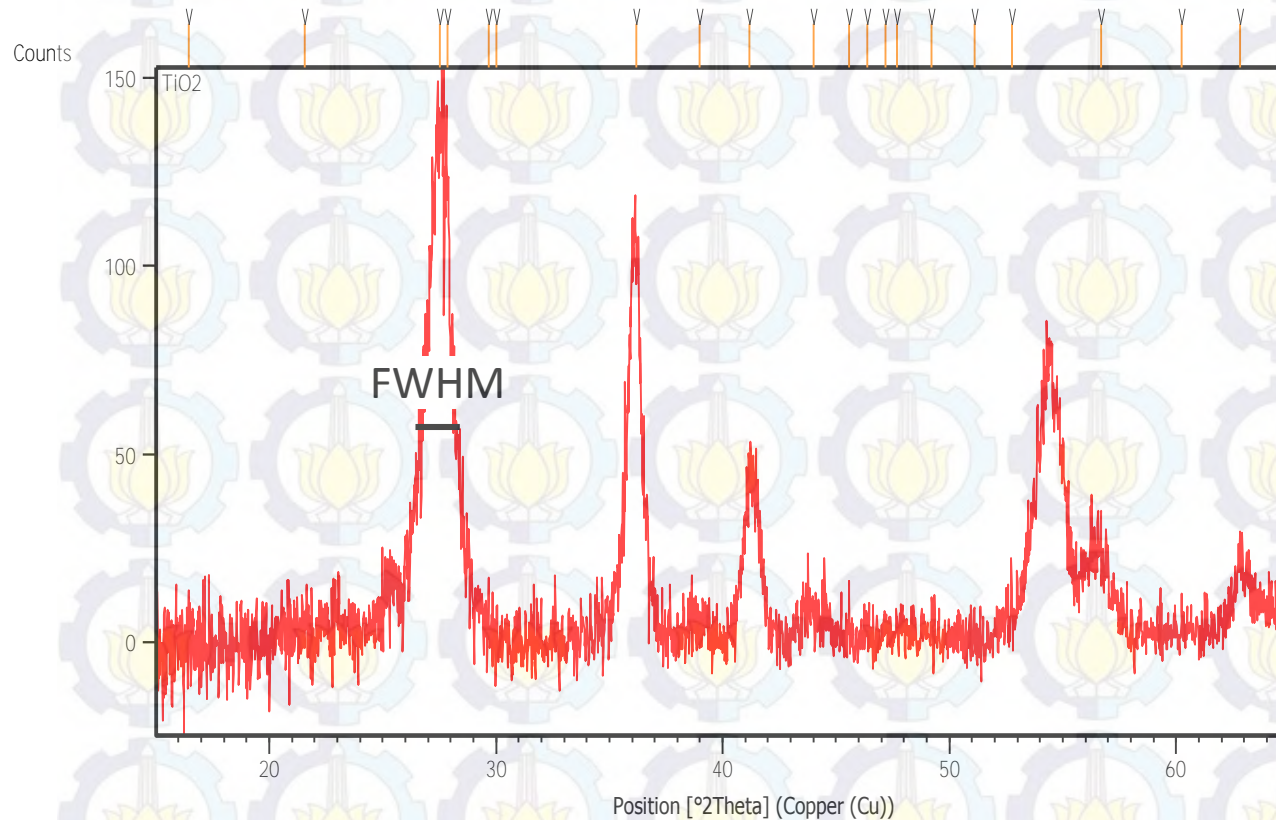


Prekursor  $\text{TiCl}_4$





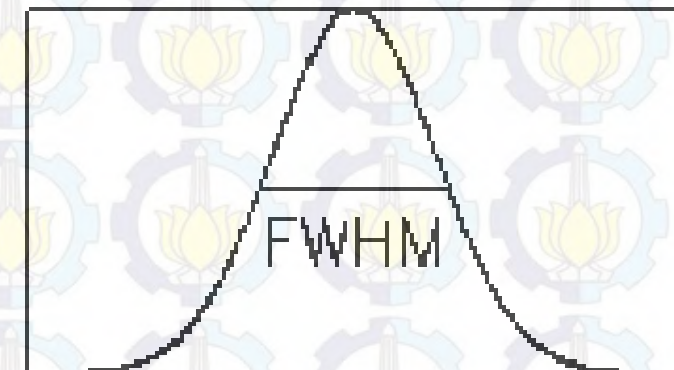
# Contoh Spektrum XRD $\text{TiO}_2$



Anatase (JCPDS 00-021-1272)

Rutile (JCPDS 00-021-1276)

Brookite (JCPDS 00-029-1360)





# Ukuran Kristal dan Fraksi Fase Rutile (Hasil XRD)



Ukuran kristal dihitung dengan menggunakan persamaan Scherrer (Sardela, 2008) :

$$D = \frac{k \lambda}{\cos(\theta) FWHM}$$

Dimana :

D = ukuran kristal suatu bahan (nm)

k = konstanta (k=0,89)

$\lambda$  = panjang gelombang sinar-X (Cu K $\alpha$ ) bernilai 0,154 nm

FWHM = *full Width Half Maximum* (dalam radian)

$\theta$  = sudut difraksi

Fraksi fase dihitung dengan menggunakan persamaan berikut (Zhang dalam Zhu, 2005) :

$$W_A = \frac{0,884 A_A}{0,884 A_A + A_R + 2,721 A_B}$$
$$W_R = \frac{A_R}{0,884 A_A + A_R + 2,721 A_B}$$
$$W_B = \frac{2,721 A_B}{0,884 A_A + A_R + 2,721 A_B}$$

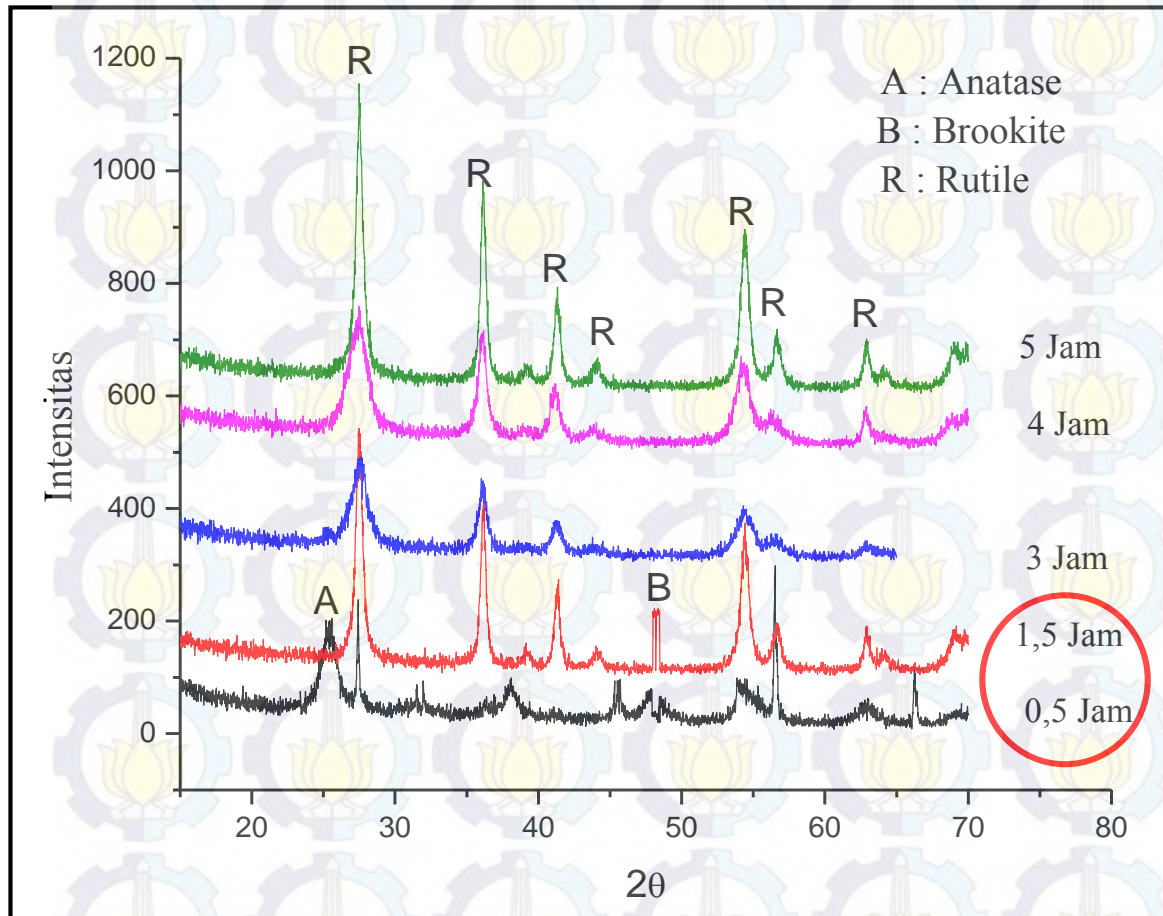
Dimana :

$W_A, W_R, W_B$  = fraksi fase anatase, rutile, dan brookite

$A_A, A_R, A_B$  = intensitas fase anatase (101), rutile (110) dan brookite (121)



# Hasil Pengujian XRD (Proses Hidrolisis)

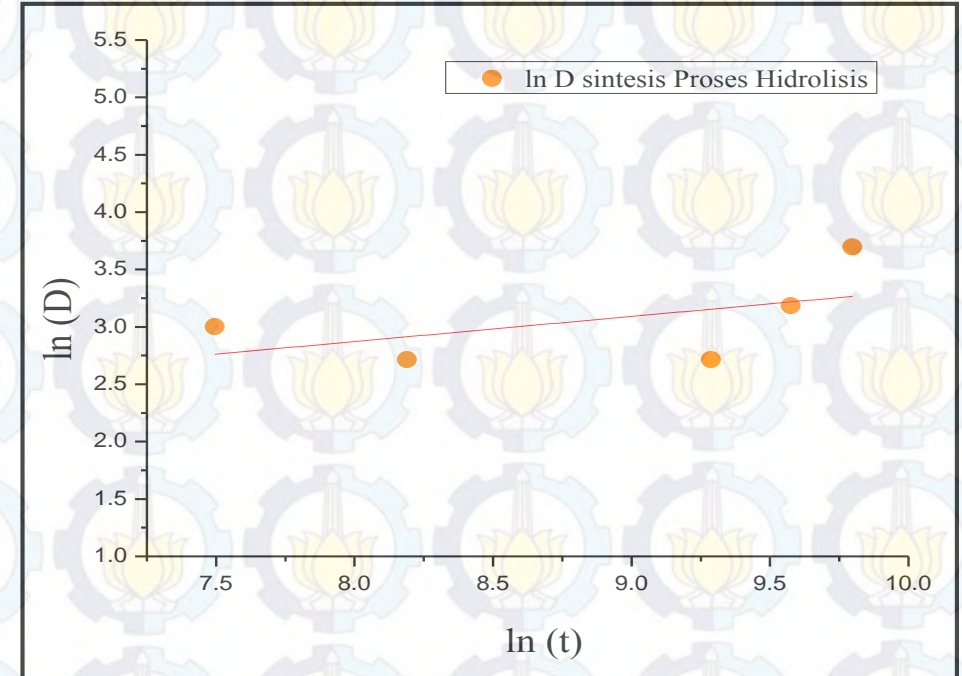
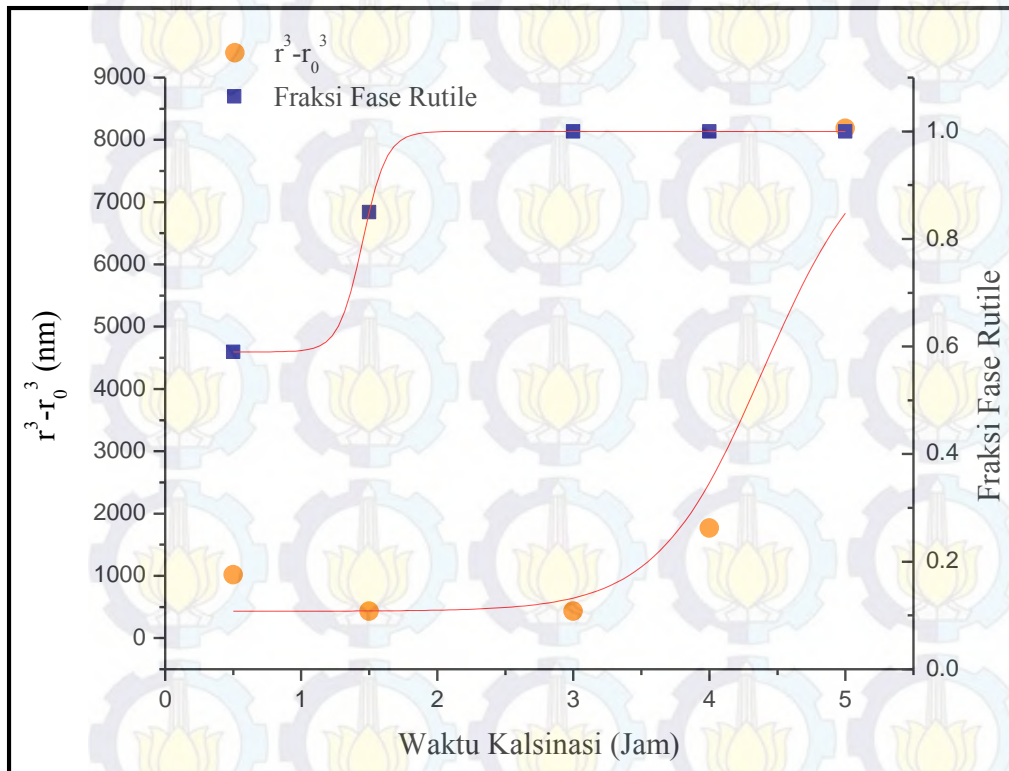


Berdasarkan karakterisasi XRD, pada waktu kalsinasi 0,5 dan 1,5 jam, mayoritas fase rutile, namun masih terdapat fase anatase dan brookite. Sedangkan pada waktu 3, 4, dan 5 jam menghasilkan fase rutile murni.



# Hasil Pengujian XRD (Proses Hidrolisis)

Dengan temperatur 200°C, sudah didapatkan fase rutile. Karena sintesis berlangsung dalam suasana asam, dengan penambahan  $\text{HNO}_3$ . Fasa rutile murni didapatkan dalam keadaan asam (Bae,2009).



Dimana  $a$  dan  $b$  merupakan parameter model pertumbuhan kristal.

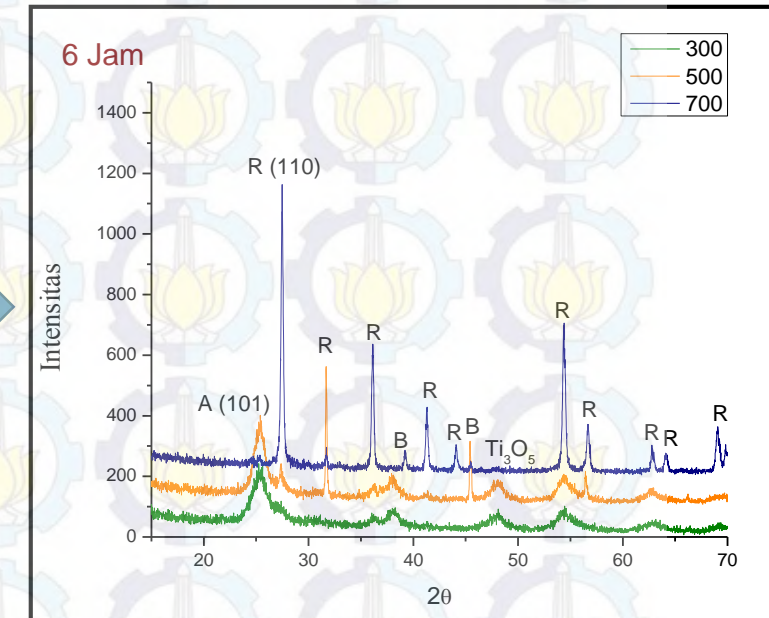
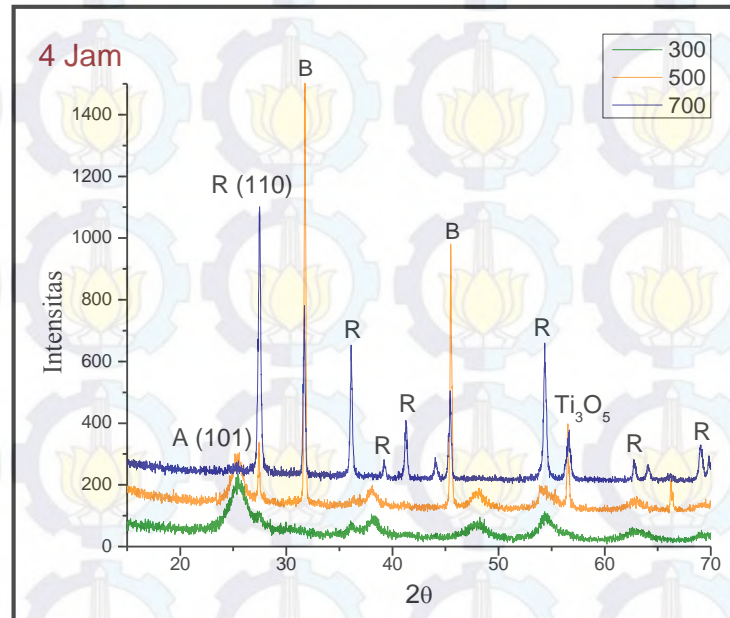
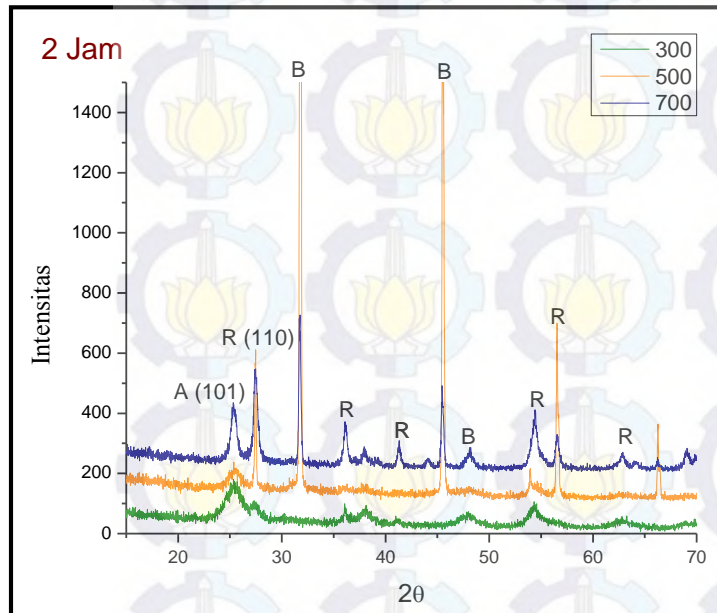
Nilai  $a$  sebesar 0,9105 dan nilai  $b$  sebesar 0,554.

$$b = \frac{1}{n}$$

Pertumbuhan (*growth*) kristal terjadi secara difusi pada permukaan partikel, dengan  $n$  sebesar 1,8 ( $n \approx 2$ ).



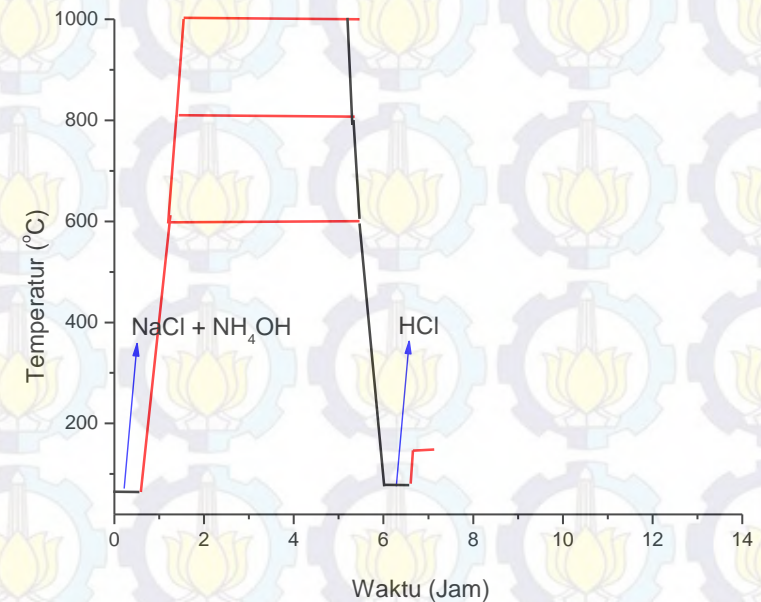
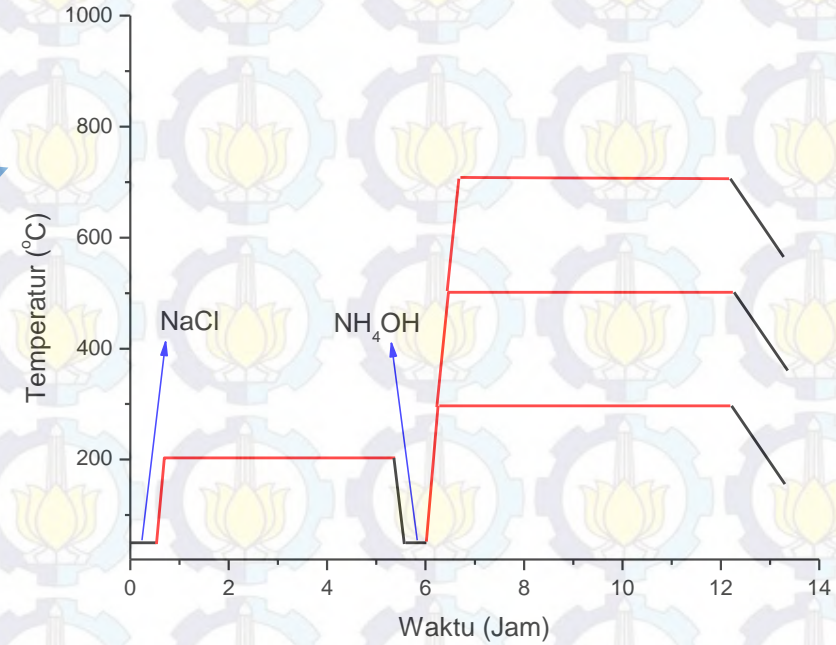
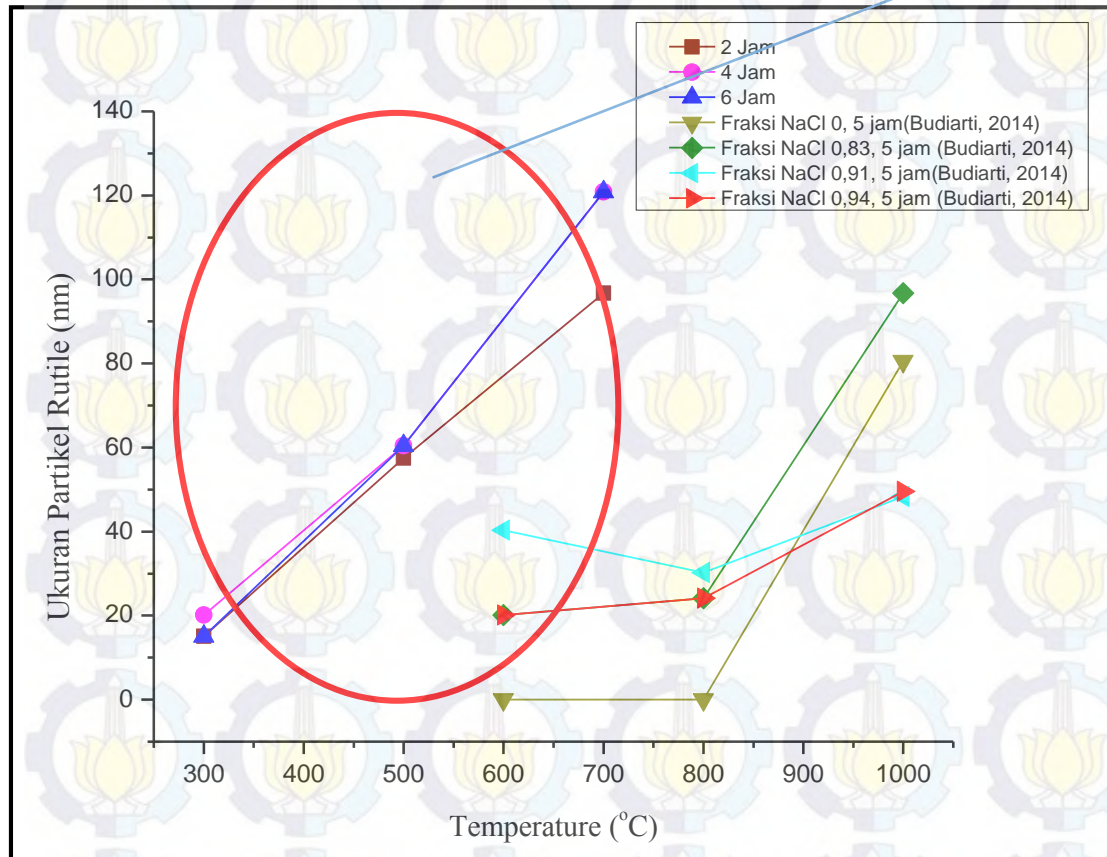
# Hasil Pengujian XRD (Proses Mineralisasi)



Pada waktu kalsinasi 2 jam dan 4 jam, fase brookite masih sangat tinggi. Sedangkan pada waktu 6 jam, fase rutile yang dihasilkan semakin tinggi, sedangkan fase brookite melemah.

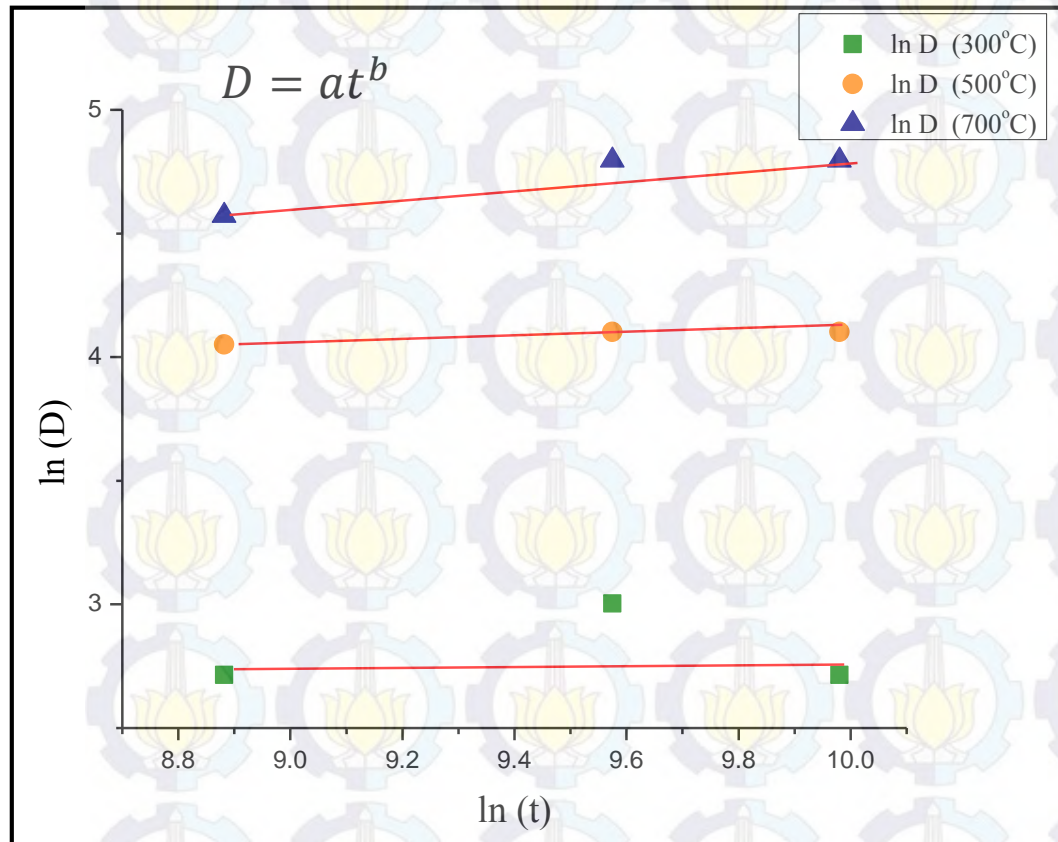


# Hasil Pengujian XRD (Proses Mineralisasi)





# Hasil Pengujian XRD (Proses Mineralisasi)



Pada Temperatur 700 °C, tingkat pertumbuhan (*growth*) kristal terjadi secara difusi pada permukaan partikel, karena nilai  $n \approx 2$ .

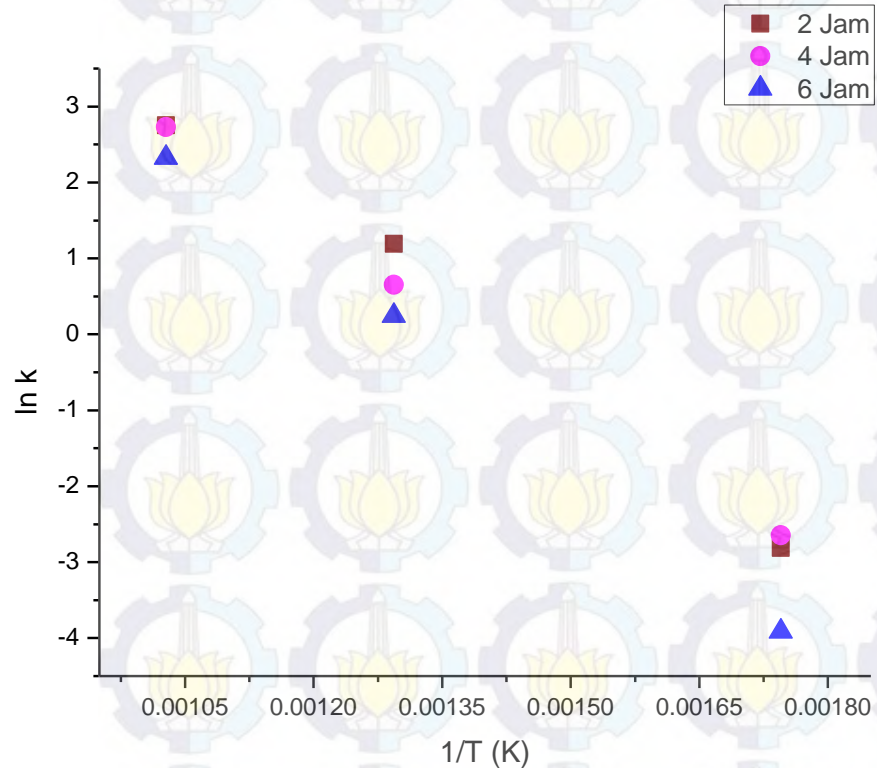
Sedangkan pada Temperatur 300 °C dan 500 °C pertumbuhan kristal secara *interface dissolution* (larut dipermukaan), adanya disolusi antar muka partikel, karena nilai  $n > 4$ .

Temperatur Kalsinasi (°C)	Parameter a	Parameter b	n
300	1,952	0,162	6,17
500	2,165	0,113	8,85
700	1,772	0,435	2,29

$b = \frac{1}{n}$



# Hasil Pengujian XRD (Proses Mineralisasi)



Nilai k didapatkan dari persamaan Gibbs-Thomson :

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = kt$$

Dengan menggunakan persamaan Arrhenius, energy aktivasi dapat ditentukan :

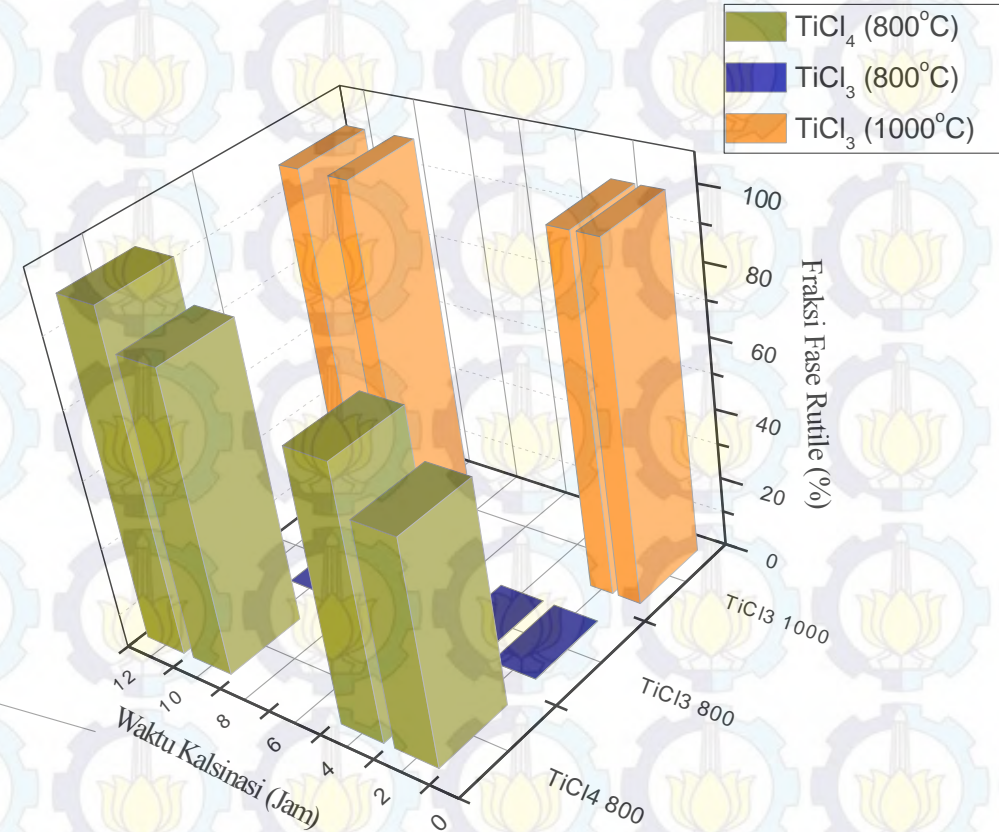
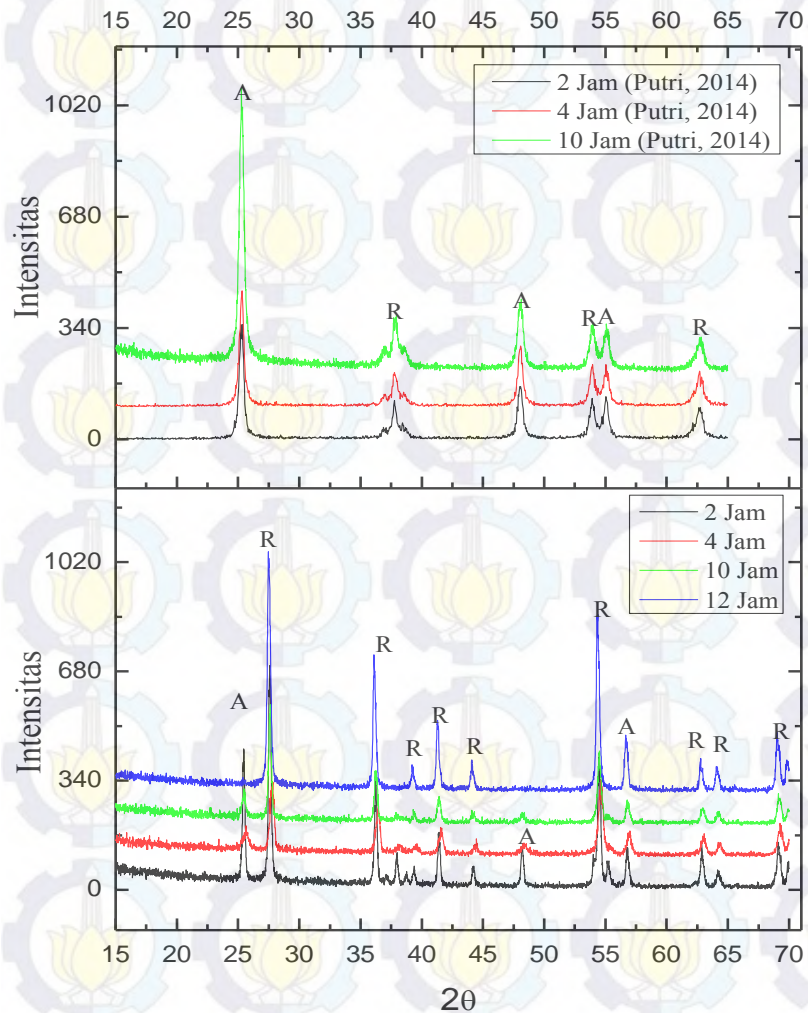
$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0$$

Ea (2 Jam) = 65,25 kJ/mol  
Ea (4 Jam) = 61,78 kJ/mol  
Ea (6 Jam) = 72,39 kJ/mol

Energi aktivasi paling rendah adalah pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam. Hal ini sesuai dengan hasil fraksi fase dari pengujian XRD, dimana pada waktu 4 jam merupakan transisi dari fase brookite → rutile



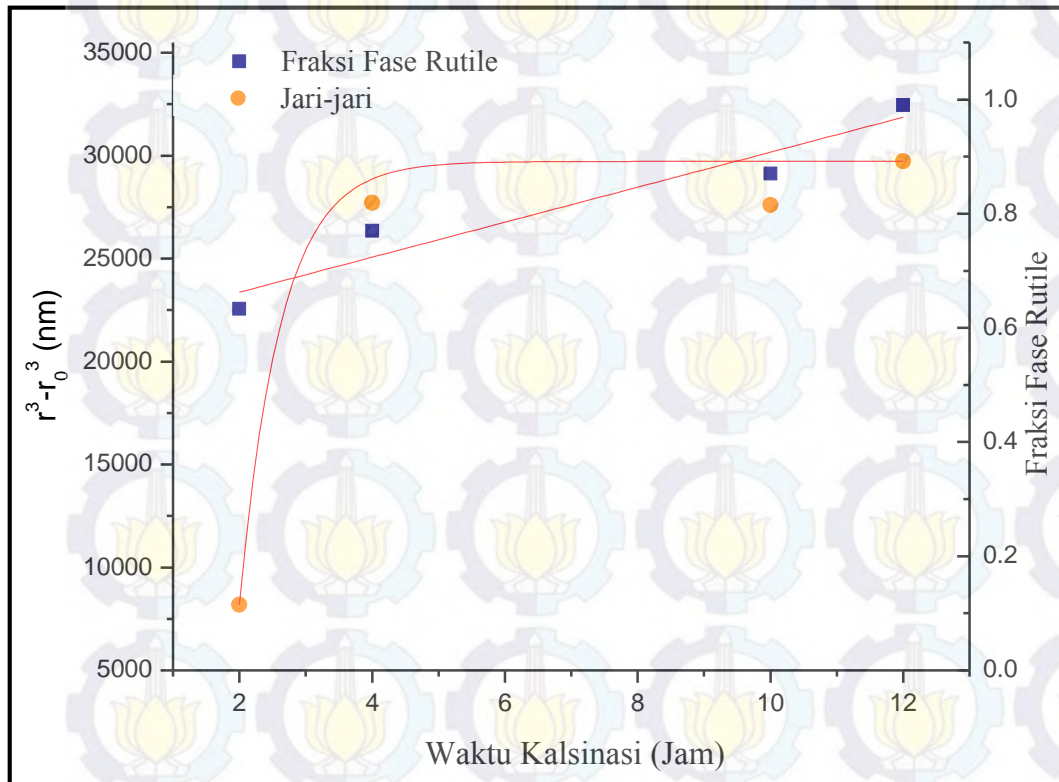
# Hasil Pengujian XRD (Prekursor $\text{TiCl}_4$ )



Transisi fase dari anatase ke rutile dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_3$  kemungkinan berlangsung pada waktu yang lebih lama untuk temperatur pemanasan 800°C-900°C. Dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_4$  pertumbuhan rutile yang dihasilkan lebih cepat.



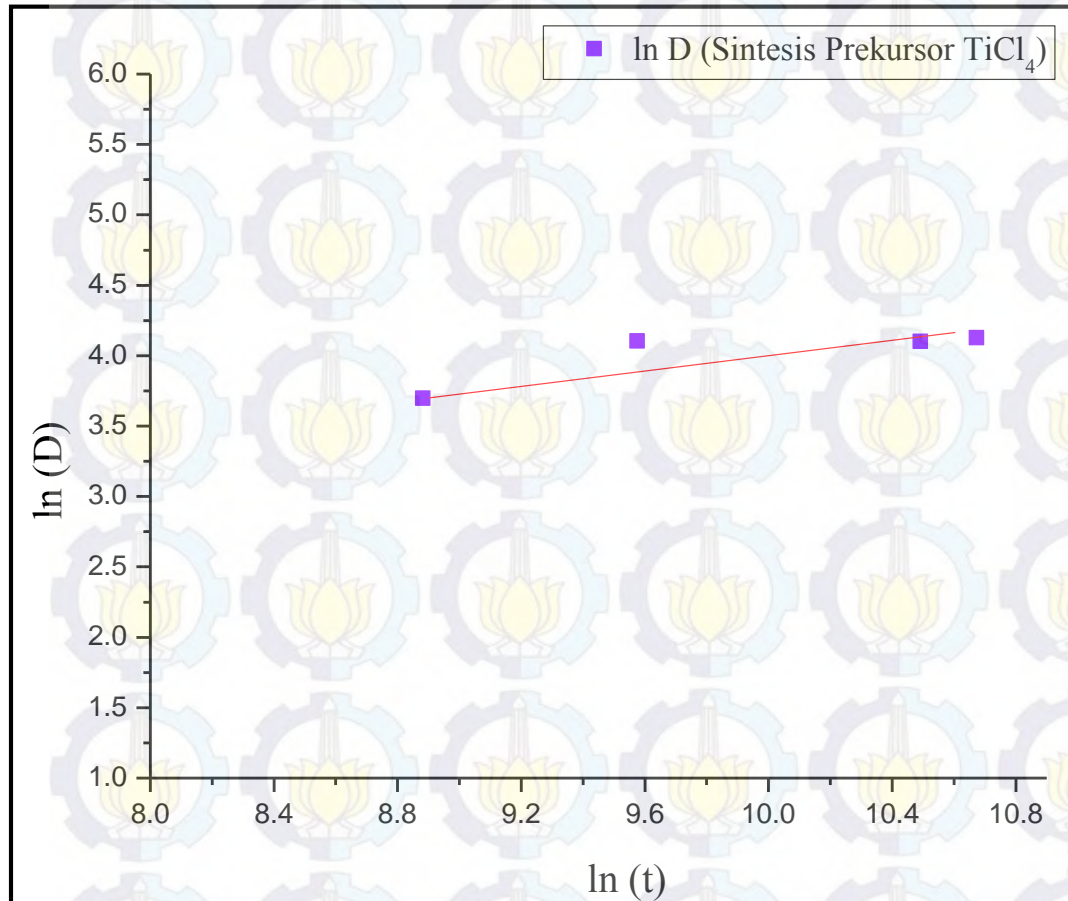
# Hasil Pengujian XRD (Prekursor $\text{TiCl}_4$ )



Pada Temperatur yang tinggi, pertumbuhan partikel yang terjadi akan lebih cepat. Laju pertumbuhannya dapat ditentukan oleh pengaruh waktu (Coronado, 2008). Semakin lama waktu pemanasan dan semakin tinggi temperatur, maka ukuran partikel dan fraksi fase rutile semakin meningkat. Jika temperatur naik, maka kecepatan nukleasi akan naik, sehingga jumlah partikel yang dihasilkan akan semakin banyak. Dengan waktu yang lama, maka partikel tersebut akan lebih lama memperbesar diri, sehingga ukuran partikel yang dihasilkan akan semakin besar.



# Hasil Pengujian XRD (Prekursor $\text{TiCl}_4$ )



Nilai parameter a yaitu sebesar 1,199 sedangkan untuk nilai parameter b yaitu sebesar 0,526.

$$b = \frac{1}{n}$$

Sehingga didapatkan nilai n sebesar 1,9 ( $n \approx 2$ ), maka pertumbuhan (*growth*) kristal terjadi secara difusi pada permukaan partikel.



# Hasil Pengujian BET (Proses Hidrolisis)

Waktu Kalsinasi (Jam)	Luas Permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
3	26,86	0,103	3,77	52,79
4	46,85	0,101	3,27	30,28
5	24,40	0,061	3,75	58,12

Semakin lama waktu pemanasan, ukuran partikel yang dihasilkan semakin besar, dan luas permukaan akan semakin kecil.

Semakin lama waktu pemanasan, volume pori yang dihasilkan semakin kecil.

Porositas

*Roughness Factor*

$$P = \frac{V_P}{(\rho^{-1} + V_P)}$$

$$R = \rho(1 - P)S$$

Waktu Kalsinasi (Jam)	Porositas (%)	Roughness Factor (μm)	AN (50)
3	30,35	79,16	42,65
4	29,93	138,85	1,96
5	20,51	82,05	2,99



# Hasil Pengujian BET (Proses Mineralisasi)

Waktu Kalsinasi (Jam)	Temp. Kalsinasi (°C)	Luas Permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
2	300	775,052	2,704	3,411	1,830
	500	22,314	0,042	5,668	63,567
	700	20,722	0,125	17,066	63,567
4	300	8,306	0,011	3,06	170,772
	500	4,555	0,006	3,322	311,402
	700	1,22	0,002	3,329	1165,52
6	300	55,937	0,396	6,066	25,357
	500	50,736	0,130	6,539	27,957
	700	29,26	0,122	7,041	48,477

Temp. Kalsinasi (°C)	Waktu Kalsinasi (Jam)	Porositas (%)	<i>Roughness Factor</i> (μm)	AN (50)
300	2	91,960	263,579	0,002
	4	4,446	33,572	608,739
	6	62,618	88,449	4,726
500	2	15,086	80,148	1,354
	4	2,475	18,790	136,771
	6	35,480	138,467	0,099
700	2	34,587	57,336	0,354
	4	0,838	5,104	896,168
	6	34,587	81,63	0,064

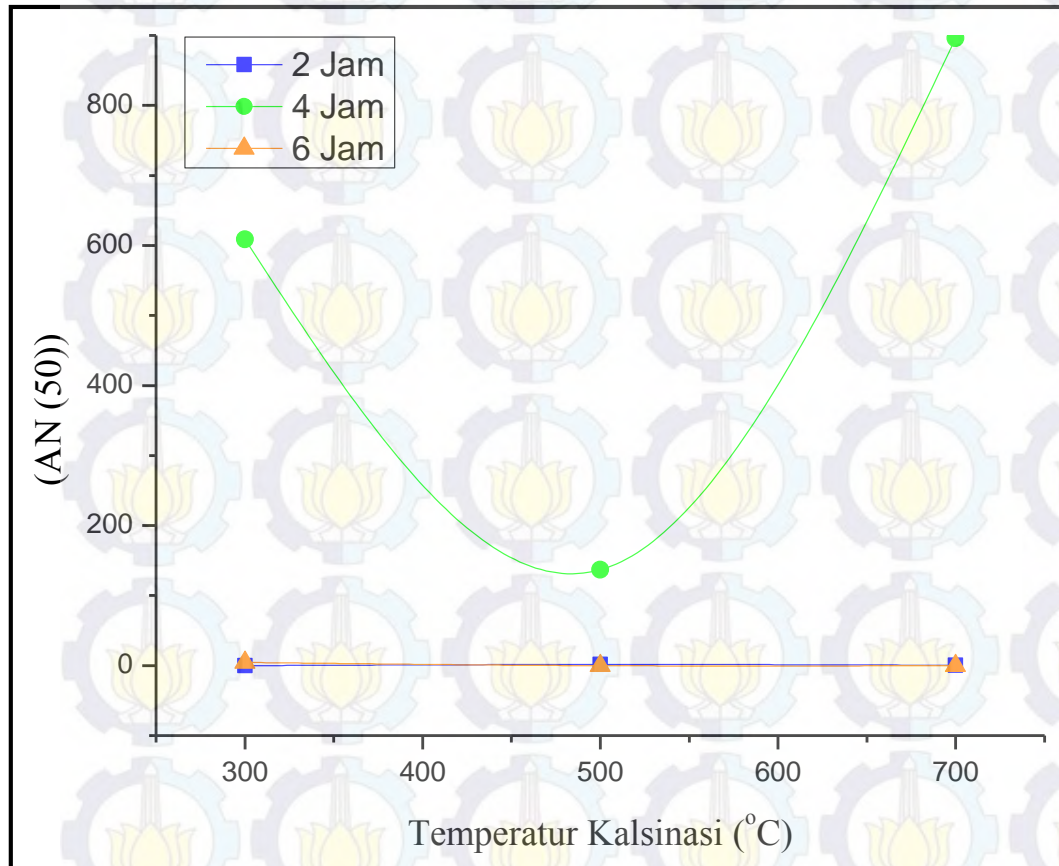
Nilai porositas (P) yang baik digunakan untuk DSSC adalah sekitar 0,41, karena pada porositas 0,41 daya maksimum yang dihasilkan lebih besar (Ni, dkk., 2006).

Nilai *roughness factor* yang ideal untuk DSSC berkisar ~1000. ketika nilai *roughness factor* mendekati 1000, maka lapisan nanopartikel dapat menjebak pewarna yang cukup (Law, dkk., 2005).

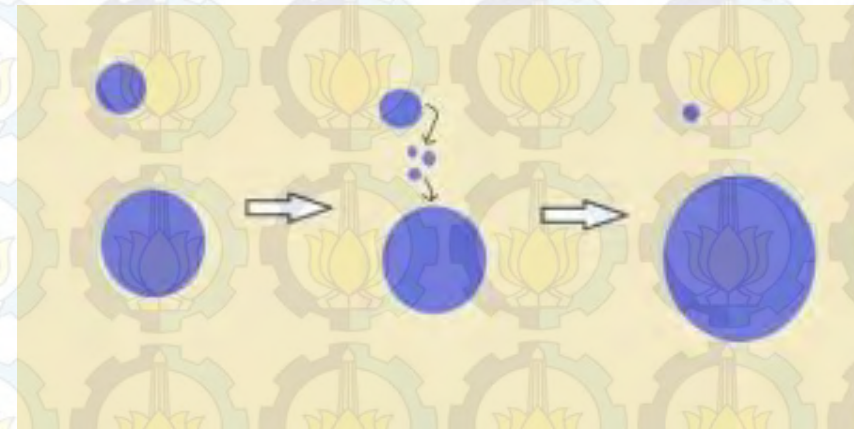


# Hasil Pengujian BET (Proses Mineralisasi) Rasio Derajat Aglomerasi

$$AN(50) = \frac{D_{BET}^3}{D_{XRD}^3}$$



Pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam memiliki nilai luas permukaan yang kecil jika dibandingkan dengan sampel dengan waktu kalsinasi 2 jam dan 6 jam. Luas permukaan yang kecil menyebabkan adanya aglomerasi kasar, sehingga ukuran partikel yang terbentuk menjadi besar (Hsiang, 2007).



Derjat aglomerasi tertinggi pada sintesis proses mineralisasi dengan temperatur pemanasan 700°C dengan waktu pemanasan selama 4 jam yaitu sebesar 896,1



# Hasil Pengujian BET (Prekursor $\text{TiCl}_4$ )



Waktu Kalsinasi (Jam)	Luas Permukaan ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume Pori ( $\text{cc/g}$ )	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
2	14,737	0,050	3,754	96,25
4	14,314	0,072	3,750	99,09
10	6,639	0,043	3,352	213,65
12	8,229	0,039	3,309	172,37

Waktu Kalsinasi (Jam)	Porositas (%)	Roughness Factor ( $\mu\text{m}$ )	AN (50)
2	17,46	51,45	13,62
4	23,59	46,26	24,53
10	15,39	23,76	44,02
12	14,16	29,88	21,54

Semakin lama waktu pemanasan, ukuran partikel yang dihasilkan semakin besar, dan luas permukaan akan semakin kecil. Volume pori yang dihasilkan semakin kecil.



# KESIMPULAN



Teknik Fisika ITS

- 1 Dari beberapa proses sintesis yang telah dilakukan, fase rutile murni cepat terbentuk pada keadaan asam menggunakan  $\text{HNO}_3$ .
- 2 Ukuran partikel terbesar didapatkan pada proses mineralisasi dengan temperatur  $700^\circ\text{C}$  selama 4 jam, yaitu sebesar 120,89 nm, dapat digunakan sebagai *scattering layer*.
- 3 Dari hasil pengujian BET nilai porositas mendekati 0,41 terdapat pada sintesis proses mineralisasi, sehingga efektif digunakan sebagai photoanode.



# DAFTAR PUSTAKA



- Universitas of Colorado. **Mineral Structure and Property Data**  
<[ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html](http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html)>
- Yu, I. G., Kim, Y. J., Kim, H. J., Lee, C., and Lee, W. I. 2010. “Size-dependent light-scattering effect of nanoporous TiO<sub>2</sub> spheres in dye-sensitized solar cells”. **J. Mater. Chem.**, 2011, 21, 532-538.
- Grätzel, M., 2003.” Dye-sensitized solar cells”. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, vol 4, hal 145–153
- Avci, N., Smet, P.H., Poelman, H., Velde, N.V.D., Buysser, K. D., Driessche, I.V., Poelman, D., 2009. “Characterization of TiO<sub>2</sub> powders and thin films prepared by non-aqueous sol–gel techniques”. **J Sol-Gel Sci Technol** DOI :10.1007/s10971-009-2028-9
- Zhang, H., Banfield, J.F., 2000. “Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>”. **J. Phys. Chem. B**, vol 104, hal 3481-3487
- Dinnebier, Robert E. & Fries, K. “Modern XRD Methods in Mineralogy”.



TERIMA KASIH 😊 TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊 TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊 TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊 TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊